Studien

über gebromte Propionsäuren und die daraus durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden Reaktionsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Merz

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0005

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Erlenmeyer begonnen und dortselbst im Einverständnis mit Herrn Professor Dr. W. von Miller zu Ende geführt.

Es sei mir daher vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Erlenmeyer für die mir bei Ausführung der Arbeit erteilten wertvollen Ratschläge, sowie Herrn Professor Dr. von Miller für freundliche Überlassung von Material und Zeit meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Zu nicht minderem Danke fühle ich mich Herrn Professor Dr. Carl Haushofer gegenüber verpflichtet, welcher die Güte hatte, die im Verlaufe der Arbeit notwendig gewordenen Krystallmessungen auszuführen.

Philippi und Tollens[1]) haben aus α-Bibrompropionsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali die α-Monobromacrylsäure und deren Kalisalz erhalten. Wagner und Tollens[2]) glauben β-Monobromacrylsäure aus $\alpha-\beta$-Bibrompropionsäure erhalten zu haben und zwar deshalb, weil die Kalisalze der α- und der vermeintlichen β-Bromacrylsäure nicht identisch sein sollten in Bezug auf ihre Krystallform. Der Schmelzpunkt der als β-Säure angesprochenen Säure liegt nun aber bei 69^0-70^0, also genau bei derselben Temperatur wie derjenige der α-Säure von Philippi und Tollens.

Es schien nun deshalb interessant, genau nach dem Vorgange von Philippi und Tollens auf α-Bibrompropionsäure und nach Wagner und Tollens auf $\alpha-\beta$-Bibrompropionsäure alkoholisches Kali einwirken zu lassen, um zu den Kalisalzen dieser Bromacrylsäuren zu gelangen und dieselben bezüglich ihrer Krystallform genau zu studieren.

Auch Mauthner und Suida[3]) glaubten aus $\alpha-\beta$-Bibrompropionsäure durch Behandlung derselben mit alkoholischem Kali eine β-Monobromacrylsäure von der Constitution

$$\begin{array}{l} CHBr \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

erhalten zu haben.

---

1) Ann. Chem. u. Pharm. 171. 333.
2) Ann. Chem. u. Pharm. 171. 344.
3) Wiener Monatshefte II. S. 118.

Sie geben aber zu, dass sie sich mit dieser Annahme in einem unlösbaren Widerspruch mit Wallach und Reinke[1]) befinden, die bekanntlich die wahre bei 115° schmelzende β-Monobromacrylsäure bei der Reduktion von Brommilchsäurechloralid erhalten hatten, welcher unzweifelhaft die

Constitution $\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ zukommt.

Es gelang mir nun, wie in der Folge gezeigt werden soll, mit aller Bestimmtheit nachzuweisen, dass bei Behandlung von α-Bibrompropionsäure sowohl als von α—β-Säure mit alkoholischem Kali nur eine und zwar die α-Monobrom-

acrylsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ COOH \end{matrix}$ entstanden ist.

Ferner habe ich nachgewiesen, dass Wagner und Tollens, welche nur aus der scheinbaren Verschiedenheit der Krystallform der Kalisalze der vermeintlichen α- und β-Bromacrylsäure auf die Richtigkeit ihrer Annahme schlossen, sich getäuscht hatten, was aus den krystallographischen Bestimmungen des von mir erhaltenen Kalisalzes hervorgeht.

Mauthner und Suida haben bei Behandlung von α—β-Bibromproprionsäure mit alkoholischem Kali jedenfalls α-Bromacrylsäure und nicht, wie sie annehmen, β-Bromacrylsäure in Händen gehabt.

Dieser Irrtum ist um so schwerwiegender, als sie bei Aufstellung ihrer Formeln der höher gebromten Propionsäuren von der Annahme ausgehen, dass sie die β-Bromacrylsäure in Händen gehabt hätten.

---

1) Berl. Ber. X 2130.

Meine Versuche sind folgende:

Darstellung von Bibrompropionsäure.

Bei der Bromierung der Propionsäure mit Brom befindet sich nach den Untersuchungen von Friedel und Machuka[1]) sowie besonders von Buff[2]) das Brom mit dem mittleren Kohlenstoffatom in Verbindung, was diese Autoren durch die Überführung der Monobrompropionsäure in Milchsäure bewiesen haben.

Die Frage jedoch, an welcher Stelle ein zweites Bromatom in die Brompropionsäure eintritt, schien noch eine offene zu sein und war es deshalb geboten, die Dibrompropionsäure darzustellen, einige ihrer Zersetzungsprodukte näher zu studieren, um daraus Schlüsse auf ihre Constitution ziehen zu können.

Die Dibrompropionsäure wurde zuerst von Münder und Tollens[3]) dargestellt und zwar in der Weise, dass sie Propionsäure mit vier Atomen Brom erhitzten, wobei sie eine geringe Menge Dibrompropionsäure erhielten, welche schöne rechtwinkelige fast quadratische Tafeln bildete und den Schmelzpunkt 60—61° zeigte. Friedel und Machuca[4]) erhielten aus Propionsäure durch Erhitzen mit zwei Atomen Brom die Monobrompropionsäure und aus dieser durch nochmaliges Erhitzen mit zwei Atomen Brom die Dibrompropionsänre, deren Schmelzpunkt jene Autoren als bei 65—70° liegend angeben[5]). Philippi und Tollens[6]) erhitzten zur Darstellung zunächst der Monobrompropionsäure ein Äquivalent Säure mit zwei Äquivalent Brom im Einschliessrohr

1) Compt. rend. 53. 108 Ann. d. Chem. u. Pharm. 120. 285.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140. 156.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 167. 238.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 314.
5) Compt. rend. 53. 108.
6) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 316.

während 24 Stunden auf 190—220°. Nach dem Öffnen der Röhren, der Entfernung der Bromwasserstoffsäure und Zusatz einer gleichen Menge Brom erhitzten sie wieder bis zu möglichster Entfärbung, wozu eine zwei Tage dauernde Temperatur von 220° erforderlich war und erzielten eine krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 60 — 61°. Diesen Schmelzpunkt halten sie für den der α-Dibrompropionsäure zukommenden und glauben, dass die von Friedel und Machuca gefundene Abweichung (65—70°) auf der Gegenwart vielleicht von Spuren einer höher bromierten Säure beruht.

Ich erhitzte in zugeschmolzenen Röhren zunächst ein Gemisch von einem Molekulargewicht Propionsäure mit einem Molekulargewicht Brom auf 100° während zwei Stunden. Nach dieser Zeit öffnete ich die Röhren, um den bei der Reaktion sich entwickelten Bromwasserstoff auszulassen.

Allein es entwich kein Gas, sondern es zeigte sich, dass das Volumen des Röhreninhaltes etwa um ein Fünftel abgenommen hatte. Nach weiterem 4—5stündigem Erhitzen auf 100° war der Röhreninhalt vollständig weingelb geworden und entwichen nach dem Öffnen der Röhre Ströme von Bromwasserstoff. Nach weiterem Erhitzen entwickelte sich kein Bromwasserstoff mehr und war die Reaktion beendet.

Die Anfangs eingetretene Volumenverminderung lässt sich durch eine Reaktion erklären, wie sie Steiner[1]) bei Darstellung der Monobromessigsäure beobachtet hat. Er erhielt dabei nämlich Krystalle von der Zusammensetzung $C_2H_4O_2 + Br_2 + HBr$.

Wahrscheinlich entsteht bei der Propionsäure ein ähnlicher Körper, indem durch Einwirkung eines Teiles des vorhandenen Broms auf eine entsprechende Menge Propion-

1) Berl. Ber. VII. 184.

säure zuerst Monobrompropionsäure und Bromwasserstoff gebildet wird.

Letzterer lagert sich sammt einer molekularen Menge Brom an unzersetzte Propionsäure an, so dass eine Verbindung entsteht von der Form $C_3H_6O_2 + Br_2 + HBr$, welche dann erst nach weiterem Erhitzen zersetzt wird.

Die so erhaltene Monobrompropionsäure wurde nun noch weiter mit einem Molekulargewicht Brom erhitzt.

Nach Verlauf von 23 Stunden wurde, nachdem von Zeit zu Zeit der Bromwasserstoff aus den Röhren entfernt war, deren Inhalt vollständig krystallisiert erhalten. Um die Röhren zu entleeren, wurden dieselben vorsichtig erwärmt, bis die Masse wieder flüssig wurde, und dieselbe in Krystallisierschalen abgelassen.

Hierauf wurde auf dem Wasserbade der noch anhängende Bromwasserstoff abgeraucht und dann die noch etwas gefärbte Masse an einen kühlen Ort gestellt, woselbst sie nach kurzer Zeit wieder erstarrte.

Zur Reinigung der auf diese Weise erhaltenen Dibrompropionsäure schlug ich den einen der von Philippi und Tollens[1]) vorgeschlagenen Wege ein, indem ich nämlich die krystallinische Masse auf Trichter brachte, welche mit einer Glasglocke bedeckt, neben Gefässen mit Wasser längere Zeit zusammengestellt wurden. Alsdann wurde die auf dem Trichter gebliebene weisse Masse noch vollständig abgesaugt und schliesslich durch Abpressen zwischen Filtrierpapier rein weiss erhalten.

Schmelzpunktbestimmung ($60 - 61^0$) und Analyse bestätigten ihre Reinheit.

I. 0,3990 gr Säure lieferten 0,2247 gr Kohlensäure und 0,0708 gr Wasser.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 316.

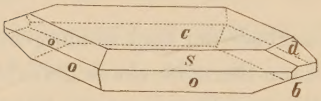
Berechnet für $C_3H_4Br_2O_2$	Gefunden
C = 15,4%	15,3%
H = 1,7%	1,9%

II. 0,2480 gr Säure ergaben 0,4021 gr AgBr.

Berechnet für $C_3H_4Br_2O_2$	Gefunden
Br = 68,94%	68,99%

Die von der gereinigten Säure abgeflossene braune Masse wurde mit Schwefelsäure und Ätzkali zusammengestellt und nach einiger Zeit zeigten sich prachtvolle tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 60—61°.

Herr Professor C. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu messen und mir folgendes mitzuteilen:



Krystallsystem:
Rhombisch
a : b : c = 0,9926 : 1 : 1,0064

Tafelförmige Krystalle der Kombination: ${}_0P(001) = c$, $P(111) = 0$, $P\infty(011) = d$, bisweilen findet sich auch das Brachypinakoid $\infty P\infty$ (b) die Kanten von d/d abstumpfend. Spaltbarkeit nach dem Grundprisma angedeutet. Im konvergierenden polarisierten Lichte ist auf e das Lemniskatensystem beider Axen gut sichtbar; optische Axenebene das Makropinakoid $\infty \bar{P}\infty$, erste Mittellinie die Vertikalaxe.

Winkeltabelle:

Gemessen	Berechnet
0 : 0 = 109° 30′	brachydiagonale Polkante
0 : 0 = 108° 55′	makrodiagonale Polkante
c : 0 = 125° 5′	125° 0′
c : d = 153° 24′	153° 17′
d : d = 53° 13′	53° 26′ (an der Seite)
d : d = —	126° 34′ (im Scheitel)
d : b = 116° 40′	116° 43′

	Gemessen	Berechnet
Stumpfer ebener Basiswinkel	90° 30′	90° 26′
Spitzer ebener Basiswinkel	—	89° 34′

Bemerkenswert muss die grosse Annäherung der Krystalle an die Axenverhältnisse des tesseralen Systems erscheinen. Dass man die Dibrompropionsäure ohne optische Prüfung als tesseral ansehen konnte, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die Kantenwinkel ihrer Pyramide nur um wenige Minuten von den Kantenwinkeln des regulären Oktaeders abweichen. Bei diesem Umstande bleibt das bestimmte, leicht zu erkennende optische Verhalten der Substanz ein wertvolles Merkmal derselben.

Was die bei der Reinigung der α-Dibrompropionsäure abfliessende Masse betrifft, so glaubten Philippi und Tollens[1]) anfangs, dass dies ein Gemisch von α- und α—β-Dibrompropionsäure sei und behandelten einen Teil desselben mit nascierendem Wasserstoff, wobei, wenn α—β-Dibrompropionsäure vorhanden war, Acrylsäure[2]) entstehen musste. Der Versuch zeigte jedoch, dass keine α—β-Dibrompropionsäure vorhanden war. Schliesslich kamen sie zu der Meinung, dass in der Flüssigkeit eine Säure von der Constitution $\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ enthalten sei, ohne jedoch einen Beweis dafür zu erbringen.

Ich stellte die ganze Masse in eine Kältemischung und erhielt nach längerem Umrühren einen grossen Teil derselben im krystallinischen Zustande. Von der festen Masse wurde nun wieder durch eine Kältemischung filtriert und abgesaugt.

Das Filtrat wurde wieder ebenso behandelt wie der erste Teil und so nach und nach fast die ganze Menge in fester Form erhalten.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 316.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 325.

Die verschiedenen Fraktionen zeigten alle nach dem Abpressen mit Filtrierpapier und Stehenlassen über Schwefelsäure den der α-Dibrompropionsäure sehr nahekommenden Schmelzpunkt $59-60^0$.

Ein Gemisch von α- und $\alpha-\beta$-Dibrompropionsäure konnte diese krystallinische Masse nicht sein, weil ein solches, wie ein Versuch mit reinen Säuren zeigte, nach wenigen Minuten an der Luft zerfliesst und eine Schmelzpunktbestimmung absolut nicht zulässt.

Ein weiterer Beweis, dass nur α-Säure vorhanden war, ist der, dass die ätherische Lösung verschiedener Fraktionen immer die gleichen Krystallformen ausfallen liess.

Es ist sonach mit Bestimmtheit erwiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Monobrompropionsäure bei einer 100^0 nicht übersteigenden Temperatur dasselbe sich ebenfalls an das dem Carboxyl benachbarte Kohlenstoffatom anlagert, ein Beweis für die von Erlenmeyer[1]) aufgestellte Hypothese, wonach bei derartigen Prozessen die Bromatome bei niederer Temperatur in die α-Stellung sich begeben.

Um jedoch noch weitere Beweise für die Constitution dieser Säure zu erbringen, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde ein Teil der Säure mit Wasser gekocht, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dieselbe wenigstens teilweise analog der Phenyldibrompropionsäure von Glaser konstituiert sei. Von dieser Säure weiss man nämlich, dass sie mit Wasser gekocht Bromstyrol, Phenylbrommilchsäure, Phenyläthylaldehyd und Kohlensäure liefert[2]), was durch folgende Formeln veranschaulicht sein mag:

1) Berl. Ber. X. 636.

2) Schmitt, Ann. d. Chem. u. Pharm. 127. 319 f.
Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chemie 1864. 546 u. Berl. Ber. XIII. 305.
Glaser, Ann. d. Chem. u. Pharm. 147. 84 f.
Fittig u. Binder, Ann. d. Chem. u. Pharm. 195. 141.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHBr \end{array} + CO_2 + BrH + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HC=O \end{array} + 2\,BrH + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + BrH.$$

Um nun das Verhalten der Dibrompropionsäure in dieser Beziehung zu prüfen, wurden 30 gr der Säure mit der fünffachen Menge Wasser in einer Retorte am aufsteigenden Kühler einige Stunden erhitzt. Das Kühlrohr wurde zunächst mit einer U-förmigen Röhre, welche in einer Kältemischung stand, in Verbindung gebracht und daran eine gutschliessende mit Wasser vollständig gefüllte Spritzflasche angefügt. Ersteres um ein allenfalls entstehendes Bromür, letzteres um die Kohlensäure aufzufangen.

Während des heftigen Kochens nun konnte weder Kohlensäure-Entwicklung, noch die Entstehung eines leichtflüchtigen Öls beobachtet werden, sondern die Flüssigkeit trübte sich allmälig, indem sich ein gräulich-weisser flockiger Niederschlag abschied. Diese Trübung rührte wahrscheinlich von sogenannten Acrylcolloïden her, wie sie auch Philippi und

Tollens[1]) bei ihren Arbeiten öfters beobachteten. Eine Analyse davon auszuführen, war kaum möglich, denn die ganze Masse betrug nur 0,0972 gr.

Dieser Versuch zeigte, dass die Zersetzung der Dibrompropionsäure nicht in der oben angeführten Weise vor sich ging und es war deshalb wahrscheinlich, dass dabei entsprechende Produkte auftraten, wie sie Bekurts und Otto[2]) beim Behandeln der Dichlorpropionsäure mit Silberoxyd erhielten, nämlich Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure.

Ein Teil der mit Wasser gekochten Masse wurde deshalb abdestilliert und sowohl das Destillat als der Retortenrückstand, letzterer nach dem Abfiltrieren von der Colloidsubstanz, mit Äther ausgezogen. Die beiden ätherischen Auszüge bestanden jedoch nur aus unveränderter Dibrompropionsäure, da die gesammte Masse in den dieser Säure zukommenden Formen krystallisierte und den Schmelzpunkt 60—61° zeigte.

Es geht nun aus diesem Versuche hervor, dass die in oben angegebener Weise dargestellte Dibrompropionsäure die beiden Bromatome ziemlich fest gebunden hält und fast ohne erhebliche Zersetzung längere Zeit mit Wasser gekocht werden kann.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Bibrompropionsäure.

Philippi und Tollens sowie Wagner und Tollens stellten, wie zu Eingang dieser Abhandlung erwähnt wurde, aus α- und α—β-Dibrompropionsäure durch Behandlung derselben mit alkoholischem Kali Bromacrylsäure[3]) dar und hielten die beiden Säuren für verschieden, weil ihre Kalisalze

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 355.
2) Berl. Ber. X. 1877. S. 264.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 336.

verschiedene Krystallform zeigten. Sie nahmen an, dass die aus der α-Dibrompropionsäure entstehende Monobromacrylsäure das Bromatom in der α-Stellung enthalte, während es sich bei der aus α—β-Dibrompropionsäure erhaltenen in der β-Stellung befinde. Die Schmelzpunkte beider Säuren waren indess nahezu gleich und lagen beide ungefähr bei 69—70°.

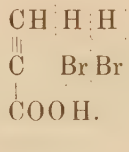
Wallach und Reinke[1]) haben nun aber bei der Reduktion von Brommilchsäurechloralid eine Monobromacrylsäure erhalten, welcher unzweifelhaft die Constitution $\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ zukommt, welche aber bei 115° schmilzt und es ist somit wahrscheinlich, dass Philippi und Tollens sich geirrt haben. Zur Aufklärung dieser Thatsachen liess ich auf die von mir erhaltene α-Dibrompropionsäure alkoholisches Kali einwirken.

In einer Sicherheitsflasche wurden 20 gr der Säure (entsprechend 1 Molekulargewicht) mit 20 gr (entsprechend 4 Molek.-Gew.) Kalihydrat, welches mit 60 gr 93%igem Alkohol gelöst war, während 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine ziemlich beträchtliche Menge BrK abgeschieden, von welcher heiss abfiltriert wurde. Nachdem im Filtrate dann der Alkohol vollständig verjagt war, wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freigemachte Säure mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten desselben blieb eine tiefgelb gefärbte Flüssigkeit zurück, welche auch nach dem Abkühlen nicht fest wurde. Als diese Flüssigkeit jedoch mit Petroleumäther ausgekocht wurde, schieden sich nach dem Verdunsten des letzteren schöne Kryställchen aus. Auf ihren Schmelzpunkt geprüft, ergab sich, dass derselbe genau bei 108° lag. Diese

1) Berl. Ber. X. 2130.

auffallende Differenz zwischen dem Schmelzpunkt der erhaltenen Säure und der erwarteten Bromacrylsäure (69 70°) veranlasste mich, das vorliegende Reaktionsprodukt auf seinen Bromgehalt zu untersuchen. Die Untersuchung ergab, dass ich eine bromfreie Säure vor mir hatte.

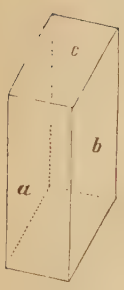
Zunächst lag die Vermutung nahe, dass durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die beiden Bromatome der Bibrompropionsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoffsäure die Propiolsäure entstanden sei nach folgendem Vorgange:



Nun hatte aber Bandrowski[1]) die Propiolsäure schon erhalten und zwar aus dem Kalisalz der Acetylendicarbonsäure dargestellt und genau charakterisiert.

Er fand unter anderem, dass dieselbe erst bei 4° krystallinisch erstarrt und bei 6° schon wieder in den flüssigen Zustand übergeht. Ausserdem konnte er sie nur in langen seideglänzenden Kryställchen erhalten. Alle von ihm dargestellten Salze dieser Säure zeigten explosive Eigenschaften. Sämmtliche erwähnte Thatsachen zeigten nun absolut keine Übereinstimmung mit den Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt scharf bei 108°. Was ihre Krystallform anbelangt, so war sie aus Petroleumäther leicht in wohlausgebildeten Kryställchen zu erhalten, die eine Messung zuliessen, welche folgendes Resultat ergab.

1) Berl. Ber. XIII 2340 u. XV 2701.



Krystallsystem: Triklin.

Axenwinkel: $\alpha = 107^0\ 51'$

$\beta = 135^0\ 0'$

$\gamma = 121^0.,\ 32.$

Die Krystalle repräsentieren die Kombination der drei Flächenpaare

$\infty \bar{P}\infty$ (a) $\infty \breve{P}\infty$ (b) ${}_0P$(c).

Andere Flächen wurden nicht beobachtet.

$c : a = 136^0\ 8'$

$c : b = 98^0 26'$

$a : b = 117^0 40'.$

Die von mir dargestellten Salze dieser Säure (das Silbersalz und das Kupfersalz) hatten absolut keinen explosiven Charakter und zeigten auch sonst keine Ähnlichkeit mit den Bandrowski'schen propiolsauren Salzen.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Äther, Petroleumäther, Benzol, überhaupt in allen bekannten Lösungsmitteln.

Die Differenzen zwischen den Eigenschaften der beiden Säuren zeigten, dass die Reaktion von alkoholischem Kali auf Dibrompropionsäure in einem anderen als dem oben angedeuteten Sinne verlaufen ist.

Vergegenwärtigen wir uns die Möglichkeiten des Verlaufes dieser Reaktion, so ist leicht ersichtlich, dass dieselbe ausser in obigem Sinne nur noch in folgender Weise vor sich gehen kann. Denken wir uns, dass zunächst ein Molekül alkoholisches Kali auf die Bibromsäure einwirkt und unter Bildung von Bromacrylsäure Bromwasserstoff eliminiert wird

$$\begin{array}{l} CH_2\ H \\ C\quad Br\ Br \\ COOH \end{array}$$

die entstandene Monobromacrylsäure aber sofort durch ein

zweites Molekül alkoholisches Kali in folgendem Sinne zersetzt wird:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ C\,Br\,K\,OC_2H_5 \\ COOH \end{array}$$

so muss unbedingt eine Äthoxysäure von der Form

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ COC_2H_5 \\ COOH \end{array}$$

also eine Äthoxyacrylsäure entstanden sein.

Die bei der Reaktion entstandene Menge Bromkalium wurde gewogen und entsprach genau derjenigen Menge, welche sich berechnet, wenn beide Bromatome in Form von Bromkalium herausgenommen werden.

Eine Analyse bestätigte obige Annahme, indem sie gut stimmende Zahlen auf die empirische Formel $C_5H_8O_3$ lieferte.

0,2550 gr Substanz gaben 0,479 gr Kohlensäure und 0,165 gr Wasser.

Berechnet für $C_5H_8O_3$	Gefunden
C = 51,7%	51,3
H = 6,8	7,2.

Bemerkt sei hier noch, dass ich bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bibrompropionsäure dieselben Resultate erhielt, wie bei der oben beschriebenen Reaktion mit alkoholischem Kali.

Die Säure dokumentiert ihren Charakter als Acrylsäurederivat auch dadurch, dass sie mit Leichtigkeit Brom aufnimmt. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, während gesättigte Äthoxysäuren, wie z. B. die Äthoxypropionsäure und die Äthoxybuttersäure sich nicht mit Wasserdampf destillieren lassen. Es scheint demnach bei ungesättigten Säuren

die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen nicht aufzuheben.

Dieses Ergebnis veranlasste mich, auch andere der Propionsäure homologe Fettsäuren in dieser Beziehung zu untersuchen.

Ein Versuch der Behandlung von Bibrombuttersäure mit Natriumalkoholat lieferte ebenfalls eine schön krystallisierende bromfreie Säure, deren Schmelzpunkt bei 134° lag. Die Ausbeuten der genannten bromfreien Säuren liessen jedoch so zu wünschen übrig, dass eine genauere Untersuchung derselben vorerst verschoben wurde.

Auch war es mir zunächst darum zu thun, die sich widersprechenden Angaben von Wallach und Reinke einerseits und Mauthner und Suida andrerseits in Bezug auf Bildung von Monobromacrylsäuren aus den zwei Dibrompropionsäuren aufzuklären.

Zu diesem Ende wurden, da der vorhergehende Versuch zeigte, dass bei Anwendung von 4 Mol.-Gew. Kalihydrat alles Brom aus der Dibrompropionsäure herausgenommen wird, nur 10 gr Kalihydrat entsprechend 2 Mol.-Gew. angewandt.

Es wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie beim ersten Versuche.

Das organische Salz wurde durch Auskochen mit absolutem Alkohol vom Bromkalium getrennt und ersteres nach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgezogen Aus der ätherischen Lösung fielen nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schön krystallisierte Blättchen aus, welche den der Monobromacrylsäure von Philippi und Tollens zukommenden, bei 69—70° liegenden Schmelzpunkt besassen.

Die Krystallmessungen ergaben Folgendes:

Krystallsystem Monoklin.

$a : b : c = 2{,}7561 : 1 : 2{,}2485 \; \beta = 77^0\,33'$

Farblose papierdünne Tafeln der Kombination

$\infty P\infty = a; \quad \infty P = p, \; {}_0P = c,$

$P\infty = r, \; -\frac{19}{3}P = s.$

Die Fläche s ist, wie alle übrigen Marginalflächen, sehr schmal und fand sich nur an zwei Krystallen.

Von den optischen Eigenschaften konnten nur die Auslöschungsrichtungen auf a bestimmt werden, welche parallel und normal zu den Kanten ap liegen.

Winkeltabelle:

Gemessen:	Berechnet:
$a : p = 110^0\,23'$	—
$a : c = 102^0\,27'$	—
$c : r = 135^0\,58'$	—
$r : a = 121^0\,33'$	$121^0\,35'$
$s : c = 112^0\,46'$	$112^0\,47'$
$c : p = 94^0\,30'$	$94^0\,18'$

Darstellung der $\alpha-\beta$-Bibrompropionsäure.

Zunächst stellte ich mir den Dibrompropylalkohol nach der Vorschrift von Mauthner und Suida[1]) dar und zwar in der Art, dass ich zu 100 gr Allylalkohol, welcher ungefähr mit der doppelten Menge Eisessig verdünnt war, langsam die berechnete Menge Brom (275 gr) unter Abkühlen zutropfen liess. Die Reaktion ging sehr glatt von statten und war in $2^1/_2$ Stunden beendigt. Der erhaltene gebromte Alkohol wurde nun der Oxydation mit Salpeter-

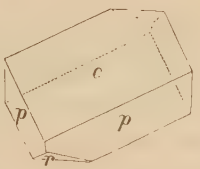
1) Wiener Monatshefte 2. 98.

säure nach Caspary und Tollens[1]) unterworfen. Je 50 gr des Alkohols wurden in einer Retorte, welche mit einer Vorlage verbunden war, mit einer abgewogenen Menge Salpetersäure zusammengebracht und auf dem Wasserbade sehr vorsichtig erhitzt und zwar so lange, bis dasselbe 40 — 50° erreichte, bei welcher Temperatur eine ziemlich heftige Reaktion eintrat. War diese vorüber, so wurde das inzwischen weggenommene Wasserbad wieder untergestellt und langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach 2—3 Stunden war die Oxydation zu Ende. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt noch so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis es möglichst farblos war, und dann dasselbe an einen kühlen Ort gestellt. Nach kurzer Zeit war die ganze Masse krystallinisch geworden. Um sie von der bei der Oxydation entstandenen Oxalsäure zu befreien, wurde dieselbe mit Petroleumäther ausgekocht und daraus die α—β-Dibrompropionsäure in sehr schönen Krystallen erhalten.

Die Krystalle zeigten nachstehende Eigenschaften:

Krystallsystem: Klinorhombisch.

$a : b : c = 1{,}8650 : 1 : 1{,}1793 \cdot \beta = 72^0 17'$.



Tafelförmige Krystalle der Kombination ∞P (p), $_0P$ (c), $P\infty$ (r).

Die Fläche c ist gewönlich etwas vertieft, die Flächen p und r stets spiegelnd. Auf c ist im polarisierten Lichte selbst bei sehr dünnen Blättchen kein deutliches Interferenzbild zu sehen. Auslöschungsrichtungen auf c diagonal. (Bei der α-Dibrompropionsäure auf c sehr deutlich die Interferenzfiguren beider Axen.)

1) Ann. d Chem. u. Pharm, 167. 241.

Winkeltabelle:

Gemessen:	Berechnet:
p : p = 121° 15′	— (an der Seite)
p : p = 58° 42′	58° 45′ (vorne)
c : p = 98° 35′	—
r : c = 141° 35′	— (unten)
r : p = 100° 30′	100° 37′

Ebene Winkel der Basis 56° 24′ und 123° 36′.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf α—β-Bibrompropionsäure.

Von der so erhaltenen α—β-Bibrompropionsäure wurden 20 gr mit 10 gr alkoholischem Kali ebenfalls in einer Sicherheitsflasche zusammengebracht.

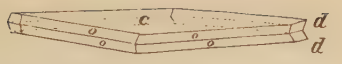
Schon in der Kälte fiel eine reichliche Menge BrK aus und erwärmte sich dabei die Masse allmälig. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde heiss abfiltriert. Im Filtrate erstarrte während des Erkaltens der grösste Teil zu einer krystallinischen Masse. Die auf dem Filter gebliebene Salzmasse wurde mehrmals mit heissem Alkohol ausgezogen. Alle diese Auszüge wurden gesammelt und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zeigte, dass die in den verschiedenen Fraktionen ausgefallenen Krystalle alle einheitlich waren.

Ebenso zeigte die aus den verschiedenen Fraktionen freigemachte Säure den gleichen Schmelzpunkt (69—70°) und genau dieselbe Krystallform wie die aus der α-Dibrompropionsäure erhaltene Monobromacrylsäure.

Ein Teil des reinen Kalisalzes wurde in Wasser gelöst, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren. Aus dieser Lösung, welche über Schwefelsäure eingedampft wurde, schied sich das Salz nach kurzer Zeit in schönen messbaren Kryställchen aus.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}3399 : 1 : 1{,}2901.$



Sehr dünne Tafeln, gewöhnlich die Kombination 0 P(c), 5 P und 2 P∞ repräsentierend. Etwas seltener werden die Pyramiden P, $\frac{1}{2}$P und $\frac{1}{10}$P beobachtet, ferner das Doma $\frac{7}{3}$P∞. Gewöhnlich treten die Pyramidenflächen sehr unvollzählig, oft nur die eine Hälfte auf.

Kantenwinkel:

Gemessen:	Berechnet:	
5 P : 0 P = 92° 51′	—	
5 P : 5 P = 142° 30′	—	Brachydiagonale Polkante.
P : 0 P = 103° 48′	104° 0′	
$\frac{1}{2}$P : 0 P = 117° 0′	116° 31′	
$\frac{1}{10}$P : 0 P = 158° 22′	158° 9′	
2 P∞ : 0 P = 110° 25′	111° 11′	
$\frac{7}{3}$P∞ : 0 P = 108° 26′	108° 23′	
Ebener Basiswinkel	37° 32′	
	142° 28′	

Philippi und Tollens[1]) beschrieben das Kalisalz der β-Monobromacrylsäure als in rechtwinkligen Blättchen krystallisierend, während das Kalisalz der α-Monobromacrylsäure in rhombischen Tafeln krystallisieren soll.

Was nun die krystallographische Vergleichung der beiden Kalisalze anlangt, so findet man, dass, wenn man die ebenen Basiswinkel des Kalisalzes der α-Monobromacrylsäure der Krystallform zu Grunde legt, diese vollkommen identisch ist mit der Krystallform des Kalisalzes der β-Monobromacrylsäure. Eine vollständige Messung des Kalisalzes der aus der α-Dibrompropionsäure erhaltenen Monobromacrylsäure war deshalb unmöglich, weil es sehr schwer ist, gut ausgebildete

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171, 335.

Krystalle dieses Salzes zu erhalten, was wahrscheinlich durch geringe Verunreinigungen bedingt ist.

Aus den bisher ausgeführten Versuchen geht nun hervor, dass die von Philippi und Tollens aus α- und $\alpha-\beta$-Dibrompropionsäure erhaltenen Bromacrylsäuren identisch sind

CH_2

und die Constitution CBr besitzen müssen, also α-Mono-

$COOH$

bromacrylsäure sind.

CH_2Br

Bei der Zersetzung der $\alpha-\beta$-Dibrompropionsäure $CHBr$

$COOH$

mit alkoholischem Kali wird mithin jenes Bromatom herausgenommen, welches sich in der β-Stellung befindet.

Es werden sonach die von Mauthner und Suida[1]) gezogenen Schlüsse in Bezug auf die Constitution ihrer gebromten Propion- und Acrylsäuren zu berichtigen sein, da dieselben von falschen Voraussetzungen ausgegangen sind.

Diese Autoren kommen zu dem Resultate, dass die aus Allylalkohol und Brom und nachherige Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Dibrompropionsäure die in Übereinstimmung mit Münder und Tollens[2]) folgende Constitution besitzt CH_2Br

$CHBr$, durch Einwirkung von alkoholischem Kali in eine

$COOH$

$CHBr$

Monobromacrylsäure von der Constitution CH übergehe,

$COOH$

wobei sie sich in vollständiger Übereinstimmung mit Wagner

1) Wiener Monatshefte 2. 117.
2) Ann. d. Chem u. Pharm. 167. 222.

und Tollens[1]), dagegen im Widerspruch mit Wallach und Reinke befinden, welche die wahre β-Bromacrylsäure mit einem anderen Schmelzpunkt gefunden haben.

Ich glaube nun im Vorhergehenden nachgewiesen zu haben, dass in der aus α—β-Dibrompropionsäure entstandenen Monobromacrylsäure ebenso wie in der aus α-Dibrompropionsäure entstandenen das Bromatom sich in der α-Stellung befindet und sehe mich daher veranlasst, die Angaben von Mauthner und Suida „über einige gebromte Propion- und Acrylsäuren", deren Constitution auf obigen falschen Voraussetzungen beruhend aufgefasst wurde, in folgender Weise zu berichtigen:

Die Monobromacrylsäure, von der sie ausgehend zu höher gebromten Produkten gelangen, hat demnach nicht die Zusammensetzung $\begin{matrix}CHBr\\CH\\COOH\end{matrix}$ sondern $\begin{matrix}CH_2\\\|\\CBr\\COOH\end{matrix}$.

Ihre daraus durch Addition von zwei Bromatomen erhaltene Tribrompropionsäure wäre dann nicht

$$\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CHBr\\COOH\end{matrix} \quad \text{sondern} \quad \begin{matrix}CH_2Br\\|\\CBr_2\\COOH\end{matrix}.$$

Aus der Tribrompropionsäure erhielten diese Forscher wieder durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine Dibromacrylsäure, der sie natürlich die Formel $\begin{matrix}CBr_2\\CH\\COOH\end{matrix}$ gaben.

Es kommt ihr aber offenbar die Constitution $\begin{matrix}CHBr\\CBr\\COOH\end{matrix}$ zu.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 171. 341.

Durch weitere Addition von Brom erhielten jene die Tetrabrompropionsäure, der sie Formel gaben:

$$\begin{array}{l} CBr_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array}$$ was nach meiner Darlegung in $$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

umgewandelt werden muss.

Endlich erhielten sie aus der letzteren Säure durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine Tribromacrylsäure, welcher lediglich eine Constitutionsformel zukommen kann. Direkte Beweise für die Aufstellung ihrer Formeln dieser gebromten Säuren hatten Mauthner und Suida überhaupt nicht erbringen können. —

Nachdem bei den dibromsubstituierten Säuren die Reaktion mit alkoholischem Kali in zweierlei Weise verlief, so war es naheliegend, ein monobromsubstituiertes Produkt in ähnlicher Weise zu untersuchen, und da ich gerade im Besitze grösserer Mengen von α-Brompropionsäure-Aethylester war, so liess ich auch auf diesen alkoholisches Kali einwirken und erhielt in der That sowohl Äthoxypropionsäure als auch Acrylsäure. Das alkoholische Kali wirkte also auch hier teils (BrH) eliminierend, teils (Äthoxyl-) substituierend.

Der Monobrompropionsäureäthylester wurde zuerst von Friedel und Machuca[1]) aus Monobrompropionsäure dargestellt, welche sie in der Weise erhielten, dass sie ein Äquivalent Propionsäure mit zwei Äquivalent Brom einige Stunden auf 120—140° erhitzten. — Buff[2]) erhitzte zu ihrer Darstellung ein Äquivalent Säure mit zwei Äquivalent Brom unter Zugabe von 5—6 Volumen Wasser auf

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120. 286.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140. 156.

150° mehrere Tage. Schreiner[1]) erhitzte ein Molekulargewicht Säure mit zwei Molekulargewichten Brom 4—5 Stunden auf 140°.

Ich erhitzte reine zwischen 138—140° siedende Propionsäure und Brom in den der Gleichung:

$$C_3H_6O_2 + Br_2 = C_3H_5BrO_2 + BrH$$

entsprechenden Gewichtsteilen 5—7 Stunden auf 100°. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit vollständig weingelb geworden und die Reaktion beendet. Die Esterifikation der so erhaltenen Monobrompropionsäure wurde in der von Schreiner[2]) angegebenen Weise ausgeführt, wonach nämlich die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure gleich zur Esterifizierung benützt wird. Zu diesem Ende wurde der Röhreninhalt in einen Überschuss von Alkohol einströmen gelassen und dann der entstandene Ester mit Wasser abgeschieden, hierauf mit kohlensaurem Natron neutralisiert, mit entwässertem schwefelsauren Natron getrocknet und auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure der allenfalls vorhandene Propionsäureester abdestilliert. Es ging nur eine sehr geringe Menge dieses Esters über.

Der Siedepunkt des Monobrompropionsäure-Esters liegt zwischen 159—165°. Er scheint jedoch nicht ohne Zersetzung destillierbar zu sein, denn nach mehrmaligem Destillieren wurden immer höher siedende Fraktionen erhalten, wie dies auch Marx[3]) bei der Destillation des Monobrombuttersäure-Esters beobachtete. Ein Teil des Brompropionsäure-Esters wurde der Analyse unterworfen, welche die völlige Reinheit desselben bestätigte.

I. 0,3020 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3733 gr Kohlensäure und 0,14433 gr Wasser.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 197. 13.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 197. 13.
3) Inaug.-Diss.

Berechnet für $C_5H_9BrO_2$	Gefunden
C = 33,2%	33,6%
H = 4,9%	5,2%.

II. 0,2803 gr Substanz lieferte 0,2919 Ag. Br.

Berechnet für $C_5H_9BrO_2$	Gefunden
Br = 44,14%	44,3%.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Äthylester der α-Monobrompropionsäure können voraussichtlich zwei Prozesse vor sich gehen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + KOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + KBr;$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + KOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + KBr + HOC_2H_5.$$

Die beiden Ester werden dann durch weitere Einwirkung des alkoholischen Kalis in die betreffenden Kalisalze und Alkohol übergeführt.

Folgende Versuche sind ausgeführt worden, um zu ermitteln, welche von beiden Reaktionen vor sich geht. 20 gr dieses Esters (entsprechend 1 Mol.-Gew.) wurde mit 15 gr Kali (entspr. 2 Mol.-Gew.), welches in der doppelten Menge Alkohol aufgelöst war, bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kolben zusammengebracht. Es erfolgte starkes Aufkochen und als der Kolben an den Rückflusskühler gebracht wurde, lebhafte Destillation und reichliche Bromkalium-Ausscheidung. Hierauf wurde bis zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt, dann von der ausgeschiedenen Salzmasse filtriert und in das schwach alkalisch reagierende Filtrat Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, von dem

ausgefällten kohlensauren Kali abfiltriert und im Filtrate der Alkohol schliesslich unter Einleiten von Kohlensäure vollständig verdampft. Die zurückbleibende, vollkommen trockene Salzmasse wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zersetzt und dann auf dem Wasserbade unter Kohlensäure-Einleiten destilliert, wobei eine stark sauer reagierende wässrige Flüssigkeit überging. Es zeigte sich also, dass bei der Reaktion eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war. Um diese zu identifizieren, wurde sie mit kohlensaurem Natron in das Natronsalz übergeführt. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen. Die Natronbestimmung ergab jedoch immer zu niedrige Zahlen für acrylsaures Natron, weshalb dasselbe mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Es war nämlich zu vermuten, dass das Salz durch milchsaures Natron verunreinigt war. Die Milchsäure konnte aus vorher gebildetem Laktid entstanden sein, da sich im sauren Destillate ein leichter flockiger Niederschlag zeigte.

In der That schien dies der Fall gewesen zu sein, denn nach dem Auskochen des Salzes mit Alkohol ergab die Natronbestimmung Zahlen, welche ganz gut auf acrylsaures Natron stimmten:

0,1276 gr Natronsalz ergab 0,0966 Na_2SO_4.

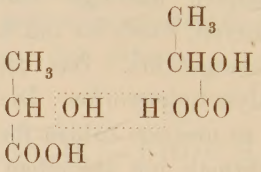
Berechnet für $C_3H_3O_2Na$	Gefunden
$Na = 24{,}4\%$.	24,1% Na.

Es ergibt sich also hieraus, dass die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure Acrylsäure war.

Die in der Retorte zurückgebliebene nichtflüchtige Säure wurde mit Äther ausgezogen und der ätherische Auszug zunächst nach dem Abdunsten des Äthers mit Wasser versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag entstand, welcher wahrscheinlich von Laktid herrührte. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat mit kohlensaurem Zink gekocht, um das Zinksalz der betreffenden Säure zu erhalten. Über Schwefelsäure gestellt

dickte das Salz allmälig zu einem Syrup ein. Es wurde versucht, dasselbe mit Alkohol auszufällen, wobei sich jedoch zeigte, dass es darin vollständig und leicht löslich sei. Das Verhalten dieses Zinksalzes stimmt vollkommen mit dem von Wurtz[1]) beschriebenen äthoxypropionsauren Zink überein.

Indessen wäre auch die Möglichkeit vorhanden gewesen, dass sich das Zinksalz einer Laktidsäure von der Form



gebildet hätte.

Um dies zu entscheiden, kochte ich das Zinksalz 3 bis 4 Stunden mit Kalkwasser. Hierauf wurde der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, nochmals gekocht, abfiltriert, auf dem Wasserbade eingeengt und dann über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen krystallisierte das Kalksalz in Krusten aus, wie das auch Wurtz[2]) vom äthoxypropionsauren Kalk angibt. Das krystallinische Kalksalz wurde auf einem Trichter gesammelt, abfliessen gelassen, an der Luft getrocknet und analysiert. Die Analyse gab jedoch schlecht stimmende Zahlen für äthoxypropionsauren Kalk, wahrscheinlich desshalb, weil das Krystallwasser enthaltende Salz an der Luft bereits etwas verwittert war. Um den Krystallwassergehalt zu konstatieren, wurde ein Teil des Salzes bei 100° getrocknet, wobei sich zeigte, dass dasselbe 10,5% Wasser verlor. Von dem so getrockneten Salz wurde eine Kalkbestimmung und eine Elementaranalyse ausgeführt, welche folgende Resultate ergab:

---

1) Ann. de chim. et phys. (3) LIX. 174.
2) Ann. de chim. et phys. (3) LIX. 172.

I. 0,2158 gr Substanz lieferten 0,0450 gr CaO

Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca = 14,5%	14,8%

II. 0,2158 gr des Salzes lieferten 0,1357 gr H_2O und 0,3440 CO_2

Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ca$	Gefunden
H = 6,52%	6,55%
C = 43,8 %	43,5 %

Es hat sich also aus diesem Versuche ergeben, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropionsäureäthylester die beiden eingangs angedeuteten Prozesse nebeneinder verlaufen, d. h. dass sich neben Äthoxysäure auch Acrylsäure bildet. Jedoch findet die Bildung der ersteren Säure in weit überwiegendem Maase statt. —

Es sei mir zum Schlusse gestattet, die aus vorliegender Arbeit sich ergebenden Resultate nochmals kurz zusammenzufassen:

1. Bei Einwirkung vom Brom auf Propionsäure treten die beiden Bromatome, wenn die Reaktion bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird, in die α-Stellung, d. h. an das dem Carboxyl benachbarte Kohlenstoffatom.

2. Bei Einwirkung von alkoholischem Kali oder von Natriumalkoholat im Überschusse auf α- sowohl als auf α—β-Bibrompropionsäure entsteht eine ungesättigte Äthoxysäure.

3. Bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf α- und α—β-Bibrompropionsäure in molekularem Verhältnisse entsteht ein und dieselbe Monobromacrylsäure und zwar α-Säure.

4. Bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropionsäure-Äthylester verlaufen die beiden theoretisch möglichen Prozesse nebeneinander.